

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053844

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C22C 45/02
H01F 1/053

(21)Application number : 08-226021

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 07.08.1996

(72)Inventor : HAMANO MASAOKI
YAMAZAKI MINORU
INOUE AKIHISA
TAKEUCHI AKIRA

(54) (RARE EARTH)-IRON-BORON MAGNETIC ALLOY AND ITS PRODUCTION AND BOND MAGNET USING THE (RARE EARTH)-IRON-BORON MAGNETIC ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high residual magnetic flux density and high coercive force by specifying the composition of elements and the constitution of alloy structure, respectively.

SOLUTION: This alloy has a composition represented by the formula, $R_xFe_{100-x-y-z-w}CO_yM_zB_w$ [where R is one or more kinds among five rare earth elements such as Nd, M is one or more kinds among 14 elements such as Ti, and $5 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, $2 \leq w \leq 7$, $9 \leq (x+w)$, and $5 < (y+z)$ are satisfied]. Moreover, this alloy has an alloy structure in which soft magnetic crystalline phases, containing solid solution of α Fe, bccFe, and the above M, and hard magnetic crystalline phases, composed of Nb₂Fe₁₄B type tetragonal system crystal, are precipitated in soft magnetic amorphous phases, respectively. Further, by regulating the area ratios of these amorphous phases and crystalline phases to respectively prescribed values, residual magnetic flux density as high as ≥ 10 kG and coercive force as high as ≥ 3.5 kOe can be obtained, and, as a result the alloy, having high maximum energy product and excellent in rust-preventing property, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (however, R) A kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of an element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si or two sorts or more, x, and y, z and w respectively -- an atomic ratio -- $5 \leq x \leq 10$, $1.0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, and $2 \leq w \leq 7$ -- and It has a presentation expressed. $9 \leq (x+w)$ and $5 - < (y+z)$ -- αFe , bccFe and these, a soft magnetism crystal phase containing the solid solution with the above M, and Nd₂ Fe₁₄B₁ As a hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal, respectively It has an alloy organization which deposits in a soft magnetism amorphous phase, and said soft magnetism amorphous phase is below 10 area % to all alloy organizations. A rare earth-iron-boron system magnet alloy characterized by for the remainder being said soft magnetism crystal phase and said hard magnetism crystal phase, and for said soft magnetism crystal phase being at least 50 area % to all the crystalline structures, and the remainder being said hard magnetism crystal phase.

[Claim 2] A rare earth-iron-boron system magnet alloy according to claim 1 10 or more kGs and whose maximum magnetic energy (product BH) max 3.5 or more kOes and a residual magnetic flux density Br are 13 or more MGOes for coercive force iHc.

[Claim 3] Formula $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (however, R) A kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of an element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si or two sorts or more, x, and y, z and w respectively -- an atomic ratio -- $5 \leq x \leq 10$, $1.0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, and $2 \leq w \leq 7$ -- and Rapid solidification is carried out, after carrying out heating dissolution and making a manufactured alloy into a molten metal so that it may become the presentation rate of being expressed. $9 \leq (x+w)$ and $5 - < (y+z)$ -- subsequently A manufacturing method of a rare earth-iron-boron system magnet alloy according to claim 1 characterized by heat-treating this quenching congelation in a 600-850-degree C temperature requirement.

[Claim 4] A bond magnet which is a bond magnet with which magnet alloy powder which grinds a rare earth-iron-boron system magnet alloy according to claim 1, and is obtained was fabricated using resin which is a binder, and is characterized by carrying out mixed combination of said magnet alloy powder at 85 - 99% of the weight of a rate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially, it has 3.5 or more kOes especially, consequently this invention relates to the bond magnet which used the rare earth-iron-boron system magnet alloy for the high residual magnetic flux density Br, 10 or more kGs and the big coercive force iHc, the rare earth-iron-boron system magnet alloy that whose maximum energy product (BH) max was large, and was excellent in rust-proofing nature, and its manufacturing method list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a bond magnet has advantages, such as the configuration free nature, high dimensional accuracy, etc., it is widely used for various uses, such as an electric product and autoparts, from the former. In recent years, the own miniaturization of a bond magnet used for this is strongly demanded with small and lightweight-izing of an electric product or autoparts.

[0003] For that purpose, it has magnetic high performance-ization, i.e., the high residual magnetic flux density Br and the big coercive force iHc, consequently it is required strongly that maximum energy product (BH) max should be large.

[0004] Since ferrite powder is an oxide, and it excels in corrosion resistance and is manufactured using cheap raw materials, such as oxides, such as barium and strontium, and a ferric acid ghost, the bond magnet (henceforth a ferrite bond magnet) using the magnetoplumbite type ferrite currently used widely as a bond magnet from the former is used economically and widely.

[0005] However, residual magnetic flux densities Br are [2 - 3kG degree and coercive force iHc] 2 - 3kOe degrees, and maximum magnetic energy (product BH) max of the magnetic properties of this ferrite bond magnet is usually a 1.6 - 2.3MGOe degree.

[0006] Recently, the demand to magnetic high-performance-izing and magnetic low-pricing does not have the place which remains, therefore development of the rare earth-iron-boron system exchange spring magnet alloy using Nd as rare earth is prosperous, and the part is already put in practical use.

[0007] The above-mentioned exchange spring magnet is iron or an iron compound, and Nd₂Fe₁₄B₁. A possibility of a magnetic spring phenomenon being shown, and the feature being having the amount of low rare earth and the high residual magnetic flux density Br, and becoming the magnet excellent in cost performance by the exchange interaction with a mold tetragonal compound is high.

[0008] That is, since the rare earth-iron-boron system exchange spring magnet alloy of under 10 atom % can reduce expensive rare earth with the high and potential on magnetic properties compared with the rare earth-iron-boron system magnet alloy of 10 - 15 atom % with the amounts of rare earth near stoichiometric composition, such as Nd, like "MQP" (trade name) of marketing which General Motors developed, the amounts of rare earth, such as Nd, have the feature of being economical.

[0009] There is a system in which these amounts of rare earth, such as Nd, contain the system and Fe₃B which contain above alphaFe and bccFe in the rare earth-iron-boron system exchange spring magnet alloy of under 10 atom % as a soft magnetism phase, and Fe₂B. Although the residual magnetic flux density Br of the former is generally as high as 10-13kG, coercive force iHc is as low as at most less than 3.5 kOes, and although coercive force iHc of the latter is generally comparatively as high as 3.5-7.7kOe, since a residual magnetic flux density Br is below a 10kG degree, although a residual magnetic flux density Br is

high compared with "MQP", compared with alphaFe subject system, it is low.

[0010] By the way, in the field of the small motor which are the main uses of the bond magnet using a rare earth-iron-boron system magnet alloy, to be the magnetic properties which were able to balance a residual magnetic flux density B_r and coercive force iH_c , i.e., for a residual magnetic flux density B_r to be [10 or more kGs and coercive force iH_c] 3.5 or more kOes, is strongly demanded from a viewpoint of the miniaturization of a motor, and the magnetic stability of the magnet used.

[0011] Moreover, the alloy containing the rare earth of Nd system oxidizes in air, tends to generate a stable oxide gradually, and has the defect of being inferior to rust-proofing nature. Therefore, since corrosion resistance is inferior, as for the bond magnet manufactured using the alloy containing the rare earth of Nd system, it is common that rust-proofing coating, such as dipping of a resin system, spray coating, electropainting, or metal plating, is generally performed.

[0012] Therefore, if the rust-proofing nature of the alloy containing the rare earth of Nd system improves, it is expected that it also sets for the above uses, and rust-proofing coating of a bond magnet front face can be simplified thru/or simplified. Moreover, for example, since rust-proofing coating may be omissible depending on the use of a general purpose motor etc., improvement in the rust-proofing nature of a rare earth-iron-boron system magnet alloy is demanded strongly.

[0013] Then, it has the high residual magnetic flux density B_r and the comparatively big coercive force iH_c , consequently maximum energy product (BH) max is large, and it is required strongly that the rare earth-iron-boron system magnet alloy excellent in rust-proofing nature should be obtained economically.

[0014] Conventionally, Fe is used as a principal component (however, it is less than [91at%]), and the permanent magnet material with which the remainder consists of a crystalline substance phase which contains generation and a R-Fe-B system hard magnetism compound by heat treatment substantially is known including the soft magnetism residual amorphous phase below 10 area % in the quenching permanent magnet material containing one sort or two sorts or more of rare earth elements (R) and boron (B) (JP,8-162312,A).

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the rare earth-iron-boron system magnet alloy which had the high residual magnetic flux density B_r and the comparatively big coercive force iH_c , consequently maximum energy product (BH) max was large, and was excellent in rust-proofing nature is [current and] just going to be demanded most, the magnet which has such a property is not yet obtained.

[0016] namely, the above -- a rare earth-iron-boron system magnet alloy given in JP,8-162312,A the "table 5" of this official report -- a residual magnetic flux density B_r -- 0.62-0.97T (it is equivalent to 6.2-9.7kG.). A degree and coercive force iH_c are 0.16 - 0.21 MA/m (it is equivalent to 1.25-2.6kOe.). A degree and maximum magnetic energy (product BH) max are 19.7 - 72.0 kJ/m³ (it is equivalent to 2.5 - 9.0MGOe.). as being indicated as the degree -- coercive force iH_c -- at most -- 3kOe degree and the residual magnetic flux density B_r were as low as 10kG degree at most.

[0017] In addition, a rare earth-iron-boron system magnet alloy given in the examples 2-4 of JP,8-162312,A is different from the rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention on a gestalt about the bulk object acquired by carrying out extrusion in the vacuum, after grinding a quenching thin band.

[0018] Then, this invention has the high residual magnetic flux density B_r and the big coercive force iH_c , consequently maximum magnetic energy (product BH) max is large, and let it be a technical technical problem to obtain economically a rare earth-iron-boron system magnet alloy excellent in rust-proofing nature.

[0019]

[Means for Solving the Problem] This invention as follows can attain said technical technical problem.

[0020] That is, this invention is formula $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (however, R). A kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of an element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si or two sorts or more, x, and y, z and w respectively -- an atomic ratio -- $5 \leq x \leq 10$, $1.0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, and $2 \leq w \leq 7$ -- and It has a

presentation expressed. $9 \leq (x+w)$ and $5 < (y+z)$ — αFe , bccFe and these, a soft magnetism crystal phase containing the solid solution with Above M , and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ As a hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal, respectively It has an alloy organization which deposits in a soft magnetism amorphous phase, and said soft magnetism amorphous phase is below 10 area % to all alloy organizations. The remainder is said soft magnetism crystal phase and said hard magnetism crystal phase, and said soft magnetism crystal phase is at least 50 area % to all the crystalline structures. It is the rare earth-iron-boron system magnet alloy which consists of the remainder being said hard magnetism crystal phase, and coercive force iH_c is said rare earth-iron-boron system magnet alloy 10 or more kGs and whose maximum magnetic energy (product BH) max 3.5 or more kOes and a residual magnetic flux density B_r are 13 or more MGOes.

[0021] Moreover, this invention is formula $\text{R}_x\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{Co}_y\text{M}_z\text{B}_w$ (however, R). A kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of an element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si or two sorts or more, x , and y , z and w respectively — an atomic ratio — $5 \leq x \leq 10$, $1.0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, and $2 \leq w \leq 7$ — and $9 \leq (x+w)$ and $5 < (y+z)$ — after carrying out heating dissolution and making a manufactured alloy into a molten metal so that it may become the presentation rate of being expressed, it is the manufacturing method of said rare earth-iron-boron system magnet alloy which carries out rapid solidification and subsequently consists of heat-treating this quenching congelation in a 600–850-degree C temperature requirement.

[0022] Moreover, this invention is the bond magnet with which magnet alloy powder which grinds said rare earth-iron-boron system magnet alloy and is obtained was fabricated using resin which is a binder, and is a bond magnet which consists of mixed combination of said magnet alloy powder being carried out at 85 – 99% of the weight of a rate.

[0023] It will be as follows if a configuration of this invention is explained in more detail.

[0024] First, a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention is described.

[0025] An alloy presentation of a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention is described.

[0026] A presentation in a rare earth-iron-boron system permanent magnet concerning this invention is formula $\text{R}_x\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{Co}_y\text{M}_z\text{B}_w$. It is expressed. R is a kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce, or two sorts or more among a formula, and the amount is $5 \leq x \leq 10$ in an atomic ratio. If a residual magnetic flux density B_r and coercive force iH_c are taken into consideration, that with which other rare earth elements were mixed by Nd, Pr, a Nd-Pr alloy, and these is desirable, and Nd and Pr are the most desirable. However, even if rare earth elements other than the above are contained below 10 atom % to the total amount of rare earth, it does not interfere.

[0027] the amount of R — $5 \leq x \leq 10$ — it is — desirable — $5.5 \leq x \leq 9$ — it is $6 \leq x \leq 8$ more preferably. When x is less than five, it is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. The amount of deposits of a hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal is inadequate, the amount of deposits of a soft magnetism crystal phase which contains the solid solution of αFe , bccFe and these, and M when coercive force is not set to 3.5 or more kOes but exceeds 10 is inadequate, and a high residual magnetic flux density beyond $B_r \geq 10\text{kG}$ is not obtained.

[0028] Ranges of the amount of Fe(s) are 69–86 in an atomic ratio. A residual magnetic flux density B_r falls to a case of less than 69, and 10 or more kGs made into the object of this invention are not obtained at it. When exceeding 86, the amount of R and the amount of Co(es) will decrease relatively, and the coercive force iH_c made into the object of this invention is not acquired for 3.5 or more kOes.

[0029] Since Co brings about improvement in coercive force, buildup of magnetization, corrosion resistance improvement, and lifting of the Curie point with M element, it is an indispensable element.

[0030] the amount of Co(es) — $1.0 \leq y \leq 9.0$ — it is — desirable — $1.5 \leq y \leq 9.0$ — it is $2.0 \leq y \leq 9.0$ more preferably. Lifting of coercive force or the Curie point is not enough for a case of less than 1.0, and it is inferior to thermal stability. When exceeding 9.0, lowering of the residual magnetic flux density B_r by reduction of an iron system component becomes remarkable, and 10 or more kGs are not obtained.

[0031] M is a kind of rare earth elements, or two sorts or more of elements chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb,

Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si, and is Nd₂ Fe 14B1. The crystal magnetic anisotropy of a hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal can be raised, and big coercive force can be acquired according to a detailed-ized effect of a deposit phase. Moreover, a soft magnetism crystal phase containing the solid solution of α Fe, bccFe and these, and M can be stabilized, and the corrosion resistance of a permanent magnet and thermal stability can be improved.

[0032] Mn, Cu, Ga, Ag, and Si can acquire bigger coercive force according to the synergistic effect, if it adds with other M elements.

[0033] an amount of M element — $1 \leq z \leq 5$ — it is — desirable — $0.2 \leq z \leq 4$ — it is $0.3 \leq z \leq 3.5$ more preferably. It is deficient in the improvement effect of coercive force, as a result inferior to a case of less than one at thermal stability. In exceeding 5, it causes lowering of Br by reduction of an iron system component.

[0034] Among the above-mentioned M elements, while Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Si, and Ga contribute to improvement in coercive force, it is easy to form an amorphous phase, an amorphous phase remains in stability in an alloy, corrosion resistance is demonstrated, and a magnet material excellent in rust-proofing nature is obtained.

[0035] B — Nd₂ Fe 14B1 an element indispensable since a hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal is constituted — it is — the amount — $2 \leq w \leq 7$ — it is — desirable — $2.5 \leq w \leq 6.5$ — it is $3 \leq w \leq 6$ more preferably. The amount of deposits of a hard magnetism crystal phase which consists of a Nd₂ Fe14B1 mold tetragonal-system crystal becomes inadequate for a case of less than two, and it is not set to $iH_c \geq 3.5 \text{ kOe}$. In exceeding 7, B becomes superfluous and causes lowering of a residual magnetic flux density Br.

[0036] The sum of the amount of R and the amount of B is $9 \leq (x+w)$, and is ten or more preferably. Sufficient soft magnetism amorphous phase by quenching is not formed in a case of less than nine, and heat treatment cannot realize $iH_c \geq 3.5 \text{ kOe}$ to it, either. If it takes into consideration holding the high residual magnetic flux density Br, as for the upper limit, 15 will be desirable, and it will be 14 more preferably.

[0037] the sum of the amount of Co(es), and the amount of Ms — $5 \leq (y+z)$ — it is — it is 5.5 or more more preferably 5.1 or more. As for a case of five or less, an effect of raising coercive force and thermal stability becomes is hard to be acquired. If it takes into consideration holding the high residual magnetic flux density Br, as for the upper limit, 11 will be desirable, and it will be 10 more preferably.

[0038] An alloy organization of a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention is described.

[0039] A rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention has a soft magnetism amorphous phase below 10 area % to all alloy organizations.

[0040] A soft magnetism amorphous phase consists of rare earth of 8 – 20 atom %, iron of 70 – 90 atom % or iron, an alloy with the above-mentioned element M, and boron below 25 atom %. Since this soft magnetism amorphous phase can control big and rough growth of crystal grain and can make a detailed crystal phase form in a heat-treatment process for crystallization while it has soft magnetism, it can raise the hard magnetism of the whole alloy.

[0041] Moreover, since each of a soft magnetism crystal phase and a hard magnetism crystal phase is carrying out the distributed deposit into a soft magnetism amorphous phase at the shape of an island, this soft magnetism amorphous phase can do so an effect as a barrier which controls progress of oxidation since the perimeter of a soft magnetism crystal phase which mainly bears a magnetic role, or a hard magnetism crystal phase is surrounded, namely, can prevent progress of rust, and can raise the rust-proofing nature of an alloy magnet.

[0042] When a soft magnetism amorphous phase exceeds 10 area % in a two-dimensional observation visual field of all alloy organizations, since distance which a magnetic exchange interaction between a soft magnetism crystal phase or a hard magnetism crystal phase attains to becomes large, magnetic association can weaken, and an effect of raising a magnet property is not acquired. If said rust-proofing effect of a soft magnetism amorphous phase is taken into consideration, the lower limit will be 1 area % preferably.

[0043] A soft magnetism amorphous phase can also expect enough effects which an amorphous phase usually has, such as a mechanical strength and chemical resistance.

[0044] 50 area % A soft magnetism crystal phase in a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention contains the solid solution of αFe , bccFe and these, and Above M, and contains it at least to all the crystalline structures. A soft magnetism crystal phase has contributed to improvement in a residual magnetic flux density B_r . In a case of under 50 area %, a magnet alloy which has the high residual magnetic flux density B_r made into the object of this invention cannot be obtained. If a ratio of a hard magnetism crystal phase which bears a role which raises coercive force iH_c is taken into consideration, the upper limit has desirable 90 area %.

[0045] A diameter of crystal grain of a soft magnetism crystal phase has desirable 10–100nm, and it is the range of 15–50nm more preferably.

[0046] a soft magnetism crystal phase — except for the solid solution of αFe , bccFe and these, and Above M — the solid solution of Fe_3B , Fe_2B , and these and M — further — an intermetallic compound of Fe and M, such as Fe_2Zr , — a state diagram — although it may be contained unescapable on a manufacturing process-like, when obtaining a magnet alloy which has many properties made into the object of this invention, especially a problem does not become.

[0047] A diameter of crystal grain of a soft magnetism crystal phase with these things [being contained unescapable] has desirable 100nm or less, and it is the range of 15–35nm more preferably.

[0048] A hard magnetism crystal phase in a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. It consists of a mold tetragonal-system crystal, and is under 50 area % to all the crystalline structures.

[0049] This hard magnetism crystal phase does so an effect of making coercive force H_c discovering. Moreover, a part of M element enters into this hard magnetism crystal phase, and may raise an anisotropy constant.

[0050] When exceeding 50 area %, a soft magnetism crystal phase decreases and the big residual magnetic flux density B_r is not obtained. It is below 40 area % preferably. Moreover, if a coercive force iH_c value made into the object of this invention is taken into consideration, the lower limit has desirable 10 area %.

[0051] In a hard magnetism crystal phase, it is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A minute compound phase which deposits impossibly in state diagram besides a mold compound may be included.

[0052] A diameter of crystal grain of a hard magnetism crystal phase has desirable 100nm or less, and it is the range of 10–50nm more preferably.

[0053] Ten or more kGs of residual magnetic flux densities B_r are 10.5 or more kGs preferably, 3.5 or more kOes of coercive force iH_c have 4.0 or more kOes preferably, and, as for a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention which has the above-mentioned alloy presentation and the above-mentioned alloy organization, 13 or more MGOe(s) of maximum energy product (BH) max(es) have 15 or more MGOes preferably. For a residual magnetic flux density B_r , 13kG(s) and coercive force iH_c are [8kOe(s) and maximum energy product (BH) max of the upper limit] 25MGOe(s).

[0054] Moreover, rust-proofing nature is JIS. Z Preferably, elapsed time until rusting occupies 10 area % is 60 hours or more more preferably, and as shown in a back appearance example compared with the conventional Nd-Fe-B system alloy, it is clearly excellent by salt spray test method based on 2371, for 55 hours or more for at least 50 hours or more.

[0055] Next, a manufacturing method of a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention as aforementioned is described.

[0056] Formula $\text{Rx Fe}_{100-x-y-z-w} \text{Coy Mz Bw}$ (however, R) A kind of rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of an element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, and Si or two sorts or more, x, and y, z and w respectively — an atomic ratio — $5 \leq x \leq 10$, $1 \leq y \leq 9$, $0.1 \leq z \leq 5$, $2 \leq w \leq 7$ and $9 \leq (x+w)$, and $5 \leq (y+z)$ — an alloy is manufactured using a metal-like element raw material or an alloy-like raw material so that it may become the presentation rate of being expressed.

[0057] As a metal-like element raw material, that what is necessary is just to use a commercial thing, the

gestalt has the thing of various gestalten, such as the shape of powder, mass, and a piece, and tabular, and the all can be used for it.

[0058] As an alloy-like raw material, there are ferro NEOJI, a misch metal, didym, etc. with FEROBON and rare earth elements by boron element that what is necessary is just to use a commercial thing. The gestalt has the thing of various gestalten, such as the shape of powder, mass, and a piece, and tabular, and the all can be used for it.

[0059] The above-mentioned metal-like element raw material and an alloy-like raw material which were blended so that it might become the above-mentioned presentation rate manufacture an alloy with a well-known arc solution process, a RF solution process, etc. It is desirable to perform these dissolution in inert atmospheres, such as inside of a vacuum and argon gas.

[0060] Heating dissolution of the obtained alloy is carried out, and an alloy molten metal is obtained. As for heating temperature at this time, it is [that what is necessary is just to decide according to an alloy presentation] desirable to usually heat at a temperature higher 50 degrees C or more than the melting point of an alloy.

[0061] The rapid solidification of the alloy molten metal is carried out by method which combined a well-known roll kneader quenching method, the Sprat quenching method, the gas atomizing method, or these, and it obtains an amorphous alloy organization containing an amorphous ribbon or amorphous coarse grain.

[0062] In this invention, heating dissolution of an alloy and rapid solidification may be continuously performed within the same equipment as occasion demands.

[0063] Here, an amorphous alloy organization shows a broadcloth peak according to an X diffraction, and it is checked by transmission electron microscope observation. Although an amorphous alloy organization may not be obtained 100% depending on a quenching method or an alloy presentation, since the object of this invention can be attained, what is necessary is just sufficient amount.

[0064] This amorphous alloy organization has soft magnetism, and in order that it may control big and rough growth of crystal grain and may enable formation of a detailed crystal phase in a process of heat-of-crystallization processing with that magnetic role, it is bearing an important role which raises the hard magnetism of the whole alloy.

[0065] Generally heating temperature for crystallization of an obtained quenching congelation is a 600–800-degree C temperature requirement. In the case of less than 600 degrees C, it is Nd₂Fe₁₄B₁. A hard magnetism crystal phase which consists of a tetragonal-system crystal of a mold does not deposit enough, and coercive force of 3.5 or more kOes is not acquired. When exceeding 850 degrees C, big and rough growth of a soft magnetism crystal phase containing the solid solution of α Fe, bccFe and these, and M becomes remarkable, and it is hard coming to be discovered of coercive force. Moreover, a ratio of a residual soft magnetism amorphous phase falls remarkably, and rust-proofing nature becomes is hard to be demonstrated. What is necessary is just to carry out selection setting out of the optimal heat treatment temperature for discovering good magnetic properties suitably according to an alloy presentation of a quenching congelation.

[0066] Although there will be especially no problem if an ambient atmosphere in a heat-treatment process is a range which does not spoil the magnetic properties of a magnet alloy obtained, the inside of inert atmospheres, such as Ar gas, or a vacuum of 10 to 1 or less Torr is desirable.

[0067] As for coercive force of 3.5 or more kOes, neither is obtained in order that an elasticity magnetism phase may carry out big and rough growth, if a deposit of soft magnetism crystal phase sufficient in less than 10 seconds and a hard magnetism crystal phase is not made but heating time in a heat-treatment process surpasses 1 hour.

[0068] A crystalline substance phase is generated from an amorphous phase by heat-treatment. It is important to heat so that an amorphous phase below 10 area % may be made to remain to all alloy organizations, without making an amorphous phase into a crystalline substance phase thoroughly at this time.

[0069] As conditions for leaving an amorphous substance, it is necessary to set up conditions of said heat-treatment so that a deposit and growth of a crystal phase may not result extensively. Moreover, since

stabilization of an amorphous phase and growth suppression of a deposit phase can also be planned according to an effect of an alloying element M, setting out of a suitable alloy presentation is also important. As an example of the heat-treating method, although there are a flash plate annealing method and the rapid heating cooling method, depending on an alloy presentation, the usual heat-treating method is enough.

[0070] Abundance of this residual amorphous phase is one to 10 area % preferably. It is because an effect made into the aforementioned object cannot be acquired, and improvement in rust-proofing engine performance cannot be expected, either but magnetic association between an amorphous phase and a crystalline substance phase or between crystalline substance homologous minds can weaken below at 1 area % above 10 area %.

[0071] Next, a manufacturing method of a bond magnet using a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention as aforementioned is described.

[0072] A bond magnet can be manufactured by well-known method.

[0073] That is, a rare earth-iron-boron system magnet alloy is fine-particles-ized using commercial grinders, such as a ball mill and a stamp mill, and it can mix [resin which is a binder, and], obtained rare earth-iron-boron system magnet alloy fine particles can be kneaded, and it can obtain by carrying out the fabricating operation of this kneading object by method of fabricating common knowledge, such as injection molding, extrusion molding, compression molding, and calender shaping.

[0074] Although mean particle diameter of rare earth-iron-boron system magnet alloy fine particles can be variously changed by method of fabricating according to the object, generally its mean particle diameter is [150 micrometers or less] desirable. Since fines 10 micrometers or less will cause lowering of magnetic properties if mean particle diameter is intermingled so much, mean particle diameter of the lower limit is about 10 micrometers. However, if it is 15 or less % of the weight of all powder, mixture of fines 10nm or less will not interfere.

[0075] Generally a mixed rate of rare earth-iron-boron system magnet alloy fine particles in a bond magnet is 85 – 99 % of the weight. Although a mixed rate of rare earth-iron-boron system magnet alloy fine particles in a bond magnet changes a little with fabricating methods, generally it is [at an object for compression molding] about 85 – 90 % of the weight about 96 to 98.5% of the weight about 85 to 92% of the weight in an object for extrusion molding about 88 to 93% of the weight in an object for injection molding in calender shaping.

[0076] It does not become the bond magnet which there are too few rates of magnet fine particles for the less than 85-% of the weight case, and has sufficient magnetic properties in it. However, since there is also a use in low magnetic properties depending on the object, 85 or less % of the weight may be set up. each above-mentioned fabricating method -- a maximum of a mixed rate of magnet fine particles to kick is determined based on a demand of the fluidity of a kneading object with resin in which each shaping is possible, or mixture, or a mechanical strength of a moldings.

[0077] In order to face manufacturing a bond magnet, to make shaping easy or to fully pull out magnetic properties, an additive of common knowledge, such as a plasticizer, lubricant, and a coupling agent, other than resin may be used as occasion demands.

[0078] That what is necessary is just to choose a suitable thing according to the object, as a plasticizer, a commercial item according to each activity resin can be used for these additives, and, generally about 0.01 – 5.0 % of the weight can be used for them to activity resin.

[0079] As lubricant, there are stearin acid, its derivative, inorganic lubricant, an oil system, etc., and, generally about 0.01 – 1.0 % of the weight can be used to the whole bond magnet.

[0080] As a coupling agent, activity resin and a commercial item according to a filler can be used, and, generally about 0.01 – 3.0 % of the weight can be used to activity resin.

[0081] A moldings serves as a bond magnet electromagnet magnetization and by carrying out pulse magnetization, when a rare earth-iron-boron system magnet alloy concerning this invention is used as the magnetic substance.

[0082] 6.0 or more kGs of residual magnetic flux densities Br are 7.5 or more kGs preferably, 3.5 or more

kOes of coercive force H_c have 4.0 or more kOes preferably, and, as for a bond magnet concerning this invention, 8 or more MGOe(s) of maximum energy product (BH) max(es) have 9 or more MGOes preferably. [0083] Moreover, elapsed time until, as for corrosion resistance, rusting occupies 10 area % under environment of 80 degrees C and 90% relative humidity is 120 hours or more preferably for at least 96 hours or more.

[0084]

[Function] First, it sets to this invention and the most important point is formula $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (however, R). A kind of the rare earth elements chosen from Nd, Pr, Dy, Tb, and Ce or two sorts or more, and M A kind of the element chosen from Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag, and Si or two sorts or more, x, and y, z and w respectively — an atomic ratio — $5 \leq x \leq 10$, $1.0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, and $2 \leq w \leq 7$ — and It has the presentation expressed. $9 \leq (x+w)$ and $5 \leq (y+z)$ — αFe , bccFe and these, the soft magnetism crystal phase containing the solid solution with Above M, and Nd₂ Fe₁₄B₁ As the hard magnetism crystal phase which consists of a mold tetragonal-system crystal, respectively It has the alloy organization which deposits in a soft magnetism amorphous phase, and said soft magnetism amorphous phase is below 10 area % to all alloy organizations, and the remainder is said soft magnetism crystal phase and said hard magnetism crystal phase. And especially, the rare earth-iron-boron system magnet alloy said whose soft magnetism crystal phase is at least 50 area % to all the crystalline structures and whose remainder is said hard magnetism crystal phase has the big coercive force H_c of 3.5 or more kOes especially with the high residual magnetic flux density Br of 10 or more kGs, consequently is the data of maximum energy product (BH) max being large, and excelling in rust-proofing nature.

[0085] About the reason a rare earth-iron-boron system permanent magnet with large coercive force H_c is obtained, he is this invention person, When only said specific M element is included without including Co element when only Co element is included without including said specific M element as shown in the example of a back appearance comparison, in spite of including Co element and said specific element Since the rare earth-iron-boron system permanent magnet which has the property made into the object of this invention is not obtained also when it is any when the total becomes out of range [the amount of specification], according to the synergistic effect of Co element and said specific M element Nd₂ Fe₁₄B₁ I think that the effect and the detailed-ized effect of a deposit phase which raise the crystal magnetic anisotropy of a mold tetragonal-system crystal were demonstrated.

[0086] this invention person considers that why the rare earth-iron-boron system permanent magnet excellent in rust-proofing nature is obtained is because an amorphous phase encloses the perimeter of the soft magnetism crystal phase which mainly bears a magnetic role, or a hard magnetism crystal phase, and exists and the moderate amount moreover stabilizes and exists.

[0087]

[The gestalt of operation of this invention] The gestalt of typical operation of this invention is as follows.

[0088] The phase structure of the alloy organization of a rare earth-iron-boron system magnet alloy observed and measured the thin band alloy (thickness of 20 micrometers) using high-resolution transmission electron microscope HR-TEM (JEOL Co., Ltd. make), the nano beam electron diffractograph (JEOL Co., Ltd. make), and the energy dispersive X-ray analyzer EDX (JEOL Co., Ltd. make).

[0089] The magnetic structure of an alloy organization checked that it was soft magnetism by identifying αFe mold crystal and a Fe₃ B mold crystal by the electron diffraction which used the above-mentioned nano beam electron diffractograph.

[0090] Similarly, it is Nd₂ Fe₁₄B₁. It checked that it was hard magnetism by identifying a mold crystal.

[0091] Area % means the abundance in a two-dimensional visual field in observation by a transmission electron microscope (TEM) etc.

[0092] The value measured by the chemical analysis showed the alloy presentation.

[0093] The value measured with the sample oscillatory type magnetometer VSM (Riken electronic incorporated company make) showed the magnetic properties of an alloy.

[0094] Moreover, beforehand, after the magnetic properties of a bond magnet gave pulse magnetization of about 50 kOe(s), the value measured by the B-H curve tracer (Toei Industry, Inc. make) showed them.

[0095] The rust-proofing engine performance of an alloy thin band is JIS. Z It carried out by the salt spray test method based on 2371. That is, it took out for every fixed time amount, the existence of rusting and the situation of an increment and amplification of a rusting point were observed with the 50 times as many optical microscope as this, and elapsed time until rusting occupies 10 area % showed.

[0096] When rusting is carried out in between or how it sets to an observation side, and a rusting point is increased and expanded estimated the corrosion resistance of a bond magnet under the environment of 80 degrees C and 90% relative humidity. It is the optical microscope visual field of being 50 times many as this, quantitatively, and elapsed time until rusting occupies 10 area % showed.

[0097] It is Nd₇ Fe_{83.5}Co₄ Nb₁ Ga_{0.5} B₄ at an atomic ratio. Be formed, 5.08g (99.9% of purity) (Product made from a Japanese Yttrium) of metal neodium pieces, and the piece of metal iron (electrolytic iron, 99.9% of purity) (Showa Denko Make) — weighing capacity of 23.02g, 1.164g (99.9% of purity, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. make) of metal cobalt pieces, 0.458g of metal niobium pieces, 0.172g of metal gallium pieces, and the 0.214g of the crystal boron pieces was carried out, respectively, and AUW was set to 30gr(s). Arc dissolution of these was carried out in the argon gas reduced pressure ambient atmosphere, and the alloy carbon button was produced. Arc dissolution performed the table and the reverse side of an alloy carbon button four **** repetition **** in order to attain homogenization.

[0098] This alloy carbon button was made into the wafer, and it put into the quartz nozzle (the pipe diameter of 10mm, a length of 20cm, 0.4mm of diameters of a nozzle) 5 grs, and set in liquid quenching equipment. Blowing application-of-pressure argon gas into a nozzle, after carrying out RF dissolution under the argon gas reduced pressure ambient atmosphere and considering as a molten metal, the copper roll (diameter of 20cm) which rotates with the peripheral velocity of 40m/second was made to spout the above-mentioned molten metal, rapid solidification was carried out, and the super-quenching alloy thin band with a width of face [of 1–2mm] and a thickness of 10–20 micrometers was produced.

[0099] The obtained alloy thin band showed the peak [broadcloth on the whole] as a result of the X diffraction. When this X diffraction result and a high-resolution transmission electron microscope observation result were interpreted collectively, it has checked that most consisted of an amorphous phase at least. moreover, the result of having measured the configuration element ratio of this alloy thin band by the chemical analysis — Nd₇ Fe_{83.5}Co₄ Nb₁ Ga_{0.5} B₄ it is — it was checked that it is equal to a profile preparation presentation ratio.

[0100] This alloy thin band was enclosed with the quartz tube under the vacuum of 5x10⁻²Torr, and heat-treatment was performed for 3 minutes at the temperature of 750 degrees C. The alloy thin band after this heat treatment is alphaFe mold and Nd₂ Fe 14B1 as a result of an X diffraction. The clear peak based on two kinds of crystal structures of a mold and the low peak considered to be a Fe₃ B mold were detected. And since the background had the loose peak with broadcloth, it was ****(ed) that the amorphous phase also remains or a little.

[0101] About the alloy thin band after this heat treatment, that fine structure was observed using the high-resolution transmission electron microscope, the nano beam electron diffractograph, and the energy dispersive X-ray analyzer. Consequently, to all crystal phases, the soft magnetism crystal phase containing alphaFe is a 65 area % degree (the soft magnetism crystal phase containing the Fe₃ B mold which deposits unescapable among soft magnetism crystal phases was a rate which is equivalent to a 7 area % degree to all crystal phases.), and an alloy organization is Nd₂ Fe 14B1. The included hard magnetism crystal phase is a 28 area % degree to all crystal phases. Total of these crystal phases was 91 area % to all the crystalline structures, when the whole two-dimensional visual field was made into 100 area %. Therefore, the remaining 9 area % was a soft magnetism amorphous phase.

[0102] Moreover, the range of the diameter of crystal grain of the soft magnetism crystal phase which the range of the diameter of crystal grain of the soft magnetism crystal phase containing alphaFe or a bcc mold Fe alloy is 20–45nm, and contains a Fe₃ B mold is 15–35nm, and it is Nd₂ Fe 14B1. The range of the diameter of crystal grain of the hard magnetism crystal phase containing a mold is 15–40nm. Each phase carried out the distributed deposit by heat treatment from the amorphous phase before heat treatment, and crystallizing was observed. Furthermore, each element of Nd and B was condensed by the residual

amorphous phase, and it has checked to it that they are 11.3 atom % and 7.8 atom %, respectively from the analysis result.

[0103] As a result of measuring the room temperature magnetic properties of the alloy thin band after this heat treatment with a sample oscillatory type magnetometer, for coercive force iH_c , 4.7kOe(s) and a residual magnetic flux density B_r were [11.2kG(s) and maximum energy product (BH) max] 17.4MGOe(s).

[0104] Moreover, in order to investigate the rust-proofing engine performance of the above-mentioned rare earth-iron-boron system magnet alloy, the rate of surface ratio of the rust which takes out every 12 hours and is occupied on a thin band front face was observed with the optical microscope. Consequently, since elapsed time until rusting occupies 10 area % was 72 hours after, it became clear that this alloy was excellent also in corrosion resistance.

[0105] After the oscillating-type ball mill ground the obtained above-mentioned heat-treated alloy thin band, it applied to the screen, and it is 150 micrometers or less in particle size, and alloy magnetic powder 20 micrometers or more was obtained.

[0106] After melting 98g of this alloy magnetic powder, and epoxy resin XW-2214(trade name, Japan pel NOx incorporated company make) 2g by the methyl ethyl ketone of optimum dose and often mixing alloy magnetic powder, the desiccation evaporation of the methyl ethyl ketone was carried out, and it considered as the mixture for compression molding (it is equivalent to 98 % of the weight of alloy magnetic powder, and 2 % of the weight of epoxy resins.).

[0107] 3.3g of this mixture is put into the press fixture for cylindrical samples with a diameter of 10mm, and they are about 7 ton/cm². It pressed by the pressure and the cylindrical green compact with a diameter [of 10mm] and a length of about 7mm was obtained.

[0108] This green compact is heat-treated at 150 degrees C for 1 hour, an epoxy resin is stiffened, and it is 3 the density of 6.0g/cm. The compression-molding bond magnet was obtained.

[0109] After magnetizing about 50 kOe(s) with a pulse magnetization machine to this compression-molding bond magnet, as a result of measuring the magnet property of a room temperature with a B-H marker, for the residual magnetic flux density B_r , 9.0kG(s) and coercive force iH_c were [4.6kOe(s) and maximum energy product (BH) max] 10.2MGOe(s).

[0110] Moreover, the corrosion resistance test was performed under the aforementioned 80 degrees C and 90% relative humidity about this bond magnet, and the generating condition of the rust accompanying the passage of time was observed. Consequently, as a result of the optical microscope (50 times) in every 12 hours, 72 hours passed, it began and adult rusting of several points was accepted in the visual field a maximum of 0.1mm. In the same visual field, as a result of continuing observation every 12 hours, even if 168 hours passed, rusting stopped within the visual field occupying 10 area %, and it became clear that it was the bond magnet which has the outstanding corrosion resistance.

[0111]

[Example] Next, the example of a comparison is given in an example list.

[0112] The heat-treated alloy thin band was obtained like the gestalt of implementation of said invention except having changed various heat treatment temperature in examples 1-18, the example 1 of a comparison - 9 manufacture alloy presentation, and an alloy thin band manufacturing process.

[0113] The heat-treated alloy thin band obtained in the examples 1-18 observed the phase structure of an alloy organization as well as the gestalt of implementation of said invention.

[0114] Consequently, to all crystal phases, the soft magnetism crystal phase containing alphaFe is the range of 60 - 75 area % (the soft magnetism crystal phase containing the Fe₃B mold which deposits unescapable among soft magnetism crystal phases was a rate which is equivalent to a 7 area % degree to all crystal phases.), and is Nd₂Fe₁₄B₁. The included hard magnetism crystal phase is a range more than 25 area % under 40 area % to all crystal phases. Total of these crystal phases was the range of 90 - 95 area % to all the crystalline structures, when the whole two-dimensional visual field was made into 100 area %. Therefore, the soft magnetism amorphous phase was the range of 5 - 10 area %.

[0115] Moreover, the range of the diameter of crystal grain of the soft magnetism crystal phase which the range of the diameter of crystal grain of the soft magnetism crystal phase containing alphaFe or a bcc mold

Fe alloy is 15–50nm, and contains a Fe₃ B mold is 15–35nm, and it is Nd₂ Fe₁₄B₁. The range of the diameter of crystal grain of the hard magnetism crystal phase containing a mold is 15–50nm. Each phase deposited by heat treatment from the amorphous phase before heat treatment, and crystallizing was observed. Furthermore, rare earth and each element of B were condensed by the residual amorphous phase, and it has checked to it that they are the range of 10 – 15 atom % and the range of 7 – 9 atom %, respectively from the analysis result.

[0116] The alloy in which only specific M element was included, and the example 7 of a comparison are the exchange spring magnet alloys of the Fe₃ B subject mold with which, as for five or less alloy and the examples 8 and 9 of a comparison, the sum of the amount of Co(es) and the amount of M contains B element so much, without the alloy with which the examples 1 and 3 of a comparison do not contain Co element and M element, the alloy with which the examples 2 and 4 of a comparison do not contain M element, the examples 5 and 6 of a comparison including Co element.

[0117] The example 1 of a comparison thru/or the alloy organization and the fine structure in 4 were the same as this invention and a profile, the Fe₃ B mold soft magnetism crystal phase occupied more than 60 area %, and, moreover, the examples 8 and 9 of a comparison have checked that a residual amorphous phase did not exist substantially.

[0118] The main manufacture conditions and many properties at this time are shown in a table 1.

[0119]

[A table 1]

実施例 及び 比較例	製造合金組成	合金製造 製造工程 熱処理 温度 (℃)	熱処理後合金薄層				防錆性能 発錆が10回 以上を占める までの経過 時間(時間)
			合金組成	飽和磁気 密度 (Br) (kGauss)	保磁力 (iHc) (kOe)	最大エネルギー 積 (BH) _{max} (MGOe)	
実施例 1	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ti ₁ B ₄	700	生成合金と同じ	10.5	4.2	15.9	60
" 2	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} V ₁ B ₄	700	"	10.8	4.7	16.1	60
" 3	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Cr _{0.2} B ₄	680	"	10.2	5.0	17.1	84
" 4	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Mn _{0.2} B ₄	680	"	11.4	4.2	17.8	72
" 5	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Cu _{0.2} B ₄	680	"	10.1	4.1	14.9	72
" 6	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ga _{0.2} B ₄	700	"	11.6	4.2	16.0	60
" 7	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Zr _{0.2} B ₄	720	"	10.2	4.3	15.6	60
" 8	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Nb ₁ B ₄	720	"	11.9	4.8	18.8	60
" 9	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Mo _{0.2} B ₄	700	"	11.3	4.0	17.4	60
" 10	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Hf _{0.2} B ₄	740	"	10.0	4.3	15.0	72
" 11	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ta ₁ B ₄	740	"	10.6	4.4	16.2	60
" 12	Nd ₁ Pr ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} W ₂ B ₄	720	"	11.4	4.5	17.5	60
" 13	Nd ₁ Pr ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Si _{1.2} B ₄	700	"	10.7	4.6	17.0	60
" 14	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Nb ₁ V ₁ B ₄	760	"	10.4	5.1	17.7	60
" 15	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Nb ₁ Cu _{0.2} B ₄	780	"	10.7	4.7	16.8	60
" 16	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Cr ₂ Mn ₁ B ₄	720	"	10.5	4.9	17.1	72
" 17	Nd ₁ Pr ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ti ₁ Ga _{0.2} B ₄	700	"	11.6	4.7	18.6	60
" 18	Nd ₁ Pr ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ta ₁ Si ₁ B ₄	680	"	10.3	5.0	17.2	60
比較例 1	Nd ₁ Fe _{12.2} B ₄	660	"	12.4	2.9	10.4	48
" 2	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} B ₄	680	"	12.1	3.2	11.9	48
" 3	Nd ₁ Fe _{12.2} B ₄	660	"	12.5	2.9	10.9	48
" 4	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} B ₄	660	"	12.0	3.3	12.4	48
" 5	Nd ₁ Fe _{12.2} Nb _{0.2} B ₄	800	"	9.7	2.9	11.0	48
" 6	Nd ₁ Fe _{12.2} Nb _{0.2} B ₄	730	"	10.3	2.8	11.3	36
" 7	Nd ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Nb ₁ B ₄	740	"	11.9	3.4	12.5	48
" 8	Nd _{1.5} Fe _{10.5} Co _{0.2} Cr _{0.2} B _{1.5}	660	"	8.6	7.3	12.1	36
" 9	Nd ₁ Dy ₁ Fe _{12.2} Co _{0.2} Ga ₁ B _{1.5}	660	"	11.9	5.0	17.8	24

[0120] The above result shows that the alloy concerning this invention is excellent in magnetic properties and the rust-proofing engine performance compared with the example of a comparison.

[0121] The bond magnet was obtained like the gestalt of implementation of said invention except having changed various classes of examples 19-24, the example 10 of a comparison - 13 magnet-alloy fine particles.

[0122] The main manufacture conditions and many properties at this time are shown in a table 2.

[0123]

[A table 2]

実施例 及び 比較例	使用合金の 種類	ボンド磁石の特性			
		保磁力 iHc (kOe)	残留 磁束密度 Br (kGauss)	最大エネルギー 積 (BH)max (MGoe)	耐食性 発錆が10面 積%を占め るまでの経 過時間 (時間)
実施例19	実施例3	4.8	7.9	9.7	180
" 20	" 4	4.0	8.8	10.3	144
" 21	" 6	4.1	8.9	9.3	120
" 22	" 8	4.5	9.2	11.1	132
" 23	" 14	4.9	8.3	10.4	132
" 24	" 17	4.5	9.0	10.8	120
比較例10	比較例1	2.7	9.6	6.2	108
" 11	" 2	3.0	9.7	7.0	120
" 12	" 8	7.0	6.9	7.2	84
" 13	" 9	4.8	9.3	10.1	48

[0124] It turns out that the bond magnet of this invention is excellent in magnetic properties and corrosion resistance compared with the example of a comparison.

[0125]

[Effect of the Invention] The rare earth-iron-boron system permanent magnet alloy concerning this invention has the high residual magnetic flux density Br and the big coercive force iHc, consequently maximum energy product (BH) max is large, and since it is excellent in rust-proofing nature, it is desirable as a charge of high performance bond magnet lumber.

[0126] And under 10 atom %, since it is few, the amount of rare earth can obtain the rare earth-iron-boron system permanent magnet alloy concerning this invention in favor of economical and an industrial target.

[0127] Furthermore, it originates in the rare earth-iron-boron system permanent magnet alloy to be used having many above-mentioned properties, and has the high residual magnetic flux density Br and the big coercive force iHc, consequently maximum energy product (BH) max is large, and since the bond magnet obtained using the rare earth-iron-boron system permanent magnet alloy concerning this invention is excellent in corrosion resistance, it is desirable as a high performance bond magnet.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53844

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
45/02			45/02	A
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-226021	(71) 出願人	000168443
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月7日		戸田工業株式会社
			広島県広島市西区横川新町7番1号
		(72) 発明者	浜野 正昭
			広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式
			会社大竹工場内
		(72) 発明者	山崎 実
			広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式
			会社大竹工場内
		(72) 発明者	井上 明久
			宮城県仙台市青葉区川内川内住宅II-806
		(72) 発明者	竹内 章
			宮城県仙台市青葉区北山3丁目1-18シテ
			ィライフ北山103号室

(54) 【発明の名称】 希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに該希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石

(57) 【要約】

【課題】 高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 $i H_c$ とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を工業的に得る。

【解決手段】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ で表される組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと M との固溶体を含む軟磁性結晶相と $Nd_2 Fe_{14} B_1$ 型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が軟磁性結晶相と硬磁性結晶相であり、且つ、軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が硬磁性結晶相である希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項2】 保磁力*iH_c*が3.5kOe以上、残留磁束密度*B_r*が10kG以上及び最大磁気エネルギー積(BH)_{max}が13MGOe以上である請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項3】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600～850℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法。

【請求項4】 請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85～99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い残留磁束密度*B_r*、殊に、10kG以上と、大きな保磁力*iH_c*、殊に、3.5kOe以上とを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)_{max}が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石に関するものである。

2

【0002】

【従来の技術】ボンド磁石は、その形状自在性や高寸法精度などの利点があるため、従来から電気製品や自動車部品等の各種用途に広く使用されている。近年、電気製品や自動車部品の小型・軽量化に伴って、これに使用されるボンド磁石自身の小型化が強く要求されている。

【0003】その為には、磁石の高性能化、即ち、高い残留磁束密度*B_r*と大きな保磁力*iH_c*とを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)_{max}が大きいことが強く要求されている。

【0004】従来からボンド磁石として汎用されているマグネトブランバイト型フェライトを用いたボンド磁石(以下、フェライトボンド磁石という。)は、フェライト粉末が酸化物であるため、耐食性に優れており、また、バリウム、ストロンチウム等の酸化物や鉄酸化物等の安価な原料を用いて製造されるので、経済的であり、広く使用されている。

【0005】しかし、このフェライトボンド磁石の磁気特性は、通常、残留磁束密度*B_r*が2～3kG程度、保磁力*iH_c*が2～3kOe程度であって、最大磁気エネルギー積(BH)_{max}が1.6～2.3MGOe程度である。

【0006】近時、磁石の高性能化と低価格化への要求はとどまるところがなく、そのため希土類としてNdを用いた希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金の開発がさかんであり、一部は既に実用化されている。

【0007】上記の交換スプリング磁石は、鉄もしくは鉄化合物とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶化合物との交換相互作用により、磁気的なスプリング現象を示すもので、その特徴は、低希土類量と高い残留磁束密度*B_r*を有することであり、コストパフォーマンスに優れた磁石となる可能性が高い。

【0008】即ち、Nd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金は、例えば、ゼネラルモーターズが開発した市販の“MQP”

(商品名)のようにNd等の希土類量が化学量論組成に近い10～15原子%の希土類-鉄-ボロン系磁石合金に比べ、磁気特性上のポテンシャルが高く、また、高価な希土類を低減できるため経済的であるという特徴を有する。

【0009】このNd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金には、軟磁性相として上記の αFe や**bcc Fe**を含む系と**Fe₃B**や**Fe₂B**を含む系とがある。前者は、一般に残留磁束密度*B_r*が10～13kGと高いが保磁力*iH_c*は高々3.5kOe未満と低いものであり、後者は、一般に保磁力*iH_c*が3.5～7.7kOeと比較的高いが、残留磁束密度*B_r*が10kG程度以下であるため、“MQP”と比べると残留磁束密度*B_r*は高いが**α Fe**主体系に比べて低いものである。

(3)

3

【0010】ところで、希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の主な用途である小型モーター等の分野においては、モーターの小型化と使用磁石の磁氣的安定性の観点から、残留磁束密度 B_r と保磁力 iH_c のバランスがとれた磁気特性であること、即ち、残留磁束密度 B_r が10kG以上、保磁力 iH_c が3.5kOe以上であることが強く要求されている。

【0011】また、Nd系の希土類を含む合金は、空气中で酸化されて次第に安定な酸化物を生成しやすく、防錆性に劣るという欠点がある。そのため、Nd系の希土類を含む合金を用いて製造されたボンド磁石は、耐食性が劣るので、一般には樹脂系のディッピング、スプレーコーティング、電着塗装あるいは金属メッキなどの防錆コーティングが施されるのが普通である。

【0012】従って、Nd系の希土類を含む合金の防錆性が向上すれば、上記のような用途においてもボンド磁石表面の防錆コーティングを簡略化乃至省略化できることが期待される。また、例えば、汎用モーター等の用途によっては、防錆コーティングを省略できる可能性もあるため、希土類-鉄-ボロン系磁石合金の防錆性の向上が強く要求されている。

【0013】そこで、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金が経済的に得られることが強く要求されている。

【0014】従来、Feを主成分（但し、91at%未満である。）とし、1種又は2種以上の希土類元素

(R)とホウ素(B)を含有する急冷永久磁石材料において、10面積%以下の軟磁性残留非晶質相を含み、残部が実質的に、熱処理により生成かつR-Fe-B系硬質磁性化合物を含む結晶質相からなる永久磁石材料が知られている（特開平8-162312号公報）。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、現在、最も要求されているところであるが、このような特性を有する磁石は未だ得られていない。

【0016】即ち、前出特開平8-162312号公報記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、同公報の「表5」に残留磁束密度 B_r が0.62~0.97T（6.2~9.7kGに相当する。）程度、保磁力 iH_c が0.16~0.21MA/m（1.25~2.6kOeに相当する。）程度、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が19.7~72.0kJ/m³（2.5~9.0MGOeに相当する。）程度と記載されている通り、保磁力 iH_c が高々3kOe程度、残留磁束密度 B_r が高々10kG程度と低いものであった。

4

【0017】尚、特開平8-162312号公報の実施例2~4に記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、急冷薄帯を粉碎した後、真空中で押出加工して得られたバルク体に関するものであり、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金とは形態上相違する。

【0018】そこで、本発明は、高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を経済的に得ることを技術的課題とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0020】即ち、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ （但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ ）で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、bccFe及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることからなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金であり、保磁力 iH_c が3.5kOe以上、残留磁束密度 B_r が10kG以上及び最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が13MGOe以上である前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金である。

【0021】また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ （但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ ）で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することからなる前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法である。

【0022】また、本発明は、前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉碎して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記

(4)

5

磁石合金粉末が85～99重量%の割合で混合配合されていることからなるボンド磁石である。

【0023】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0024】先ず、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金について述べる。

【0025】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組成について述べる。

【0026】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石における組成は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ で表される。式中、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上であり、その量は、原子比で $5 \leq x \leq 10$ である。残留磁束密度Brや保磁力iHcを考慮すれば、Nd、Pr、Nd-Pr合金及びこれらに他の希土類元素が混合されたものが好ましく、Nd、Prが最も好ましい。但し、上記以外の希土類元素が全希土類量に対して10原子%以下含まれていても差支えない。

【0027】R量は、 $5 \leq x \leq 10$ であり、好ましくは $5.5 \leq x \leq 9$ 、より好ましくは $6 \leq x \leq 8$ である。xが5未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分で、保磁力が3.5kOe以上にならず、10を越える場合には、 α Fe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の析出量が不十分で、Br \geq 10kG以上の高残留磁束密度が得られない。

【0028】Fe量は、原子比で69～86の範囲である。69未満の場合には、残留磁束密度Brが低下し、本発明の目的とする10kG以上が得られない。86を越える場合には、相対的にR量やCo量が減少することになり、本発明の目的とする保磁力iHcが3.5kOe以上が得られない。

【0029】Coは、M元素とともに保磁力の向上、磁化の増大、耐食性の向上、キュリー点の上昇をもたらすので、必須の元素である。

【0030】Co量は、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ であり、好ましくは $1.5 \leq y \leq 9.0$ 、より好ましくは $2.0 \leq y \leq 9.0$ である。1.0未満の場合には、保磁力やキュリー点の上昇が十分でなく熱安定性に劣る。9.0を越える場合には、鉄系成分の減少による残留磁束密度Brの低下が顕著となり、10kG以上が得られない。

【0031】Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上の元素であり、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の結晶磁気異方性を高め、また、析出相の微細化効果により大きな保磁力を得ることができる。また、 α Fe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相を安定化して永久磁石の耐食性や熱安定性を改善をすることができる。

6

【0032】Mn、Cu、Ga、Ag及びSiは、他のM元素とともに添加すると、その相乗効果により、より大きな保磁力を得ることができる。

【0033】M元素の量は $1 \leq z \leq 5$ であり、好ましくは $0.2 \leq z \leq 4$ 、より好ましくは $0.3 \leq z \leq 3.5$ である。1未満の場合には、保磁力の向上効果に乏しく、ひいては熱安定性に劣る。5を越える場合には、鉄系成分の減少によるBrの低下を招く。

【0034】上記M元素のうち、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta、Si及びGaは、保磁力の向上に寄与するとともに、非晶質相を形成しやすく、合金中に非晶質相が安定に残存し、耐食性が発揮され、防錆性に優れた磁石材料が得られる。

【0035】Bは、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相を構成するために必須の元素であり、その量は、 $2 \leq w \leq 7$ であり、好ましくは $2.5 \leq w \leq 6.5$ 、より好ましくは $3 \leq w \leq 6$ である。2未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分となり、iHc \geq 3.5kOeとならない。7を越える場合には、Bが過剰となり残留磁束密度Brの低下を招く。

【0036】R量及びB量の和は、 $9 \leq (x+w)$ であり、好ましくは10以上である。9未満の場合には、急冷による十分な軟磁性非晶質相が形成されず、熱処理によってもiHc \geq 3.5kOeを実現できない。高い残留磁束密度Brを保持することを考慮すれば、その上限値は15が好ましく、より好ましくは14である。

【0037】Co量及びM量の和は、 $5 < (y+z)$ であり、好ましくは5.1以上、より好ましくは5.5以上である。5以下の場合には、保磁力や熱安定性を向上させる効果が得られにくくなる。高い残留磁束密度Brを保持することを考慮すれば、その上限値は11が好ましく、より好ましくは10である。

【0038】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組織について述べる。

【0039】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、全合金組織に対し10面積%以下の軟磁性非晶質相を有している。

【0040】軟磁性非晶質相は、8～20原子%の希土類と70～90原子%の鉄又は鉄と上記元素Mとの合金と25原子%以下のボロンとからなる。この軟磁性非晶質相は、軟磁性を有しているとともに、結晶化のための加熱処理工程において、結晶粒の粗大成長を抑制し、微細な結晶相を形成させることができるので、合金全体の硬磁性を向上させることができる。

【0041】また、軟磁性結晶相と硬磁性結晶相とのそれぞれが軟磁性非晶質相中に島状に分散析出しているため、この軟磁性非晶質相は、主として磁気的な役割を担う軟磁性結晶相や硬磁性結晶相の周囲を取り囲んでいるので酸化の進行を抑制する、即ち、錆の進行を防げるバ

(5)

リヤーとしての効果を奏し、合金磁石の防錆性を向上させることができる。

【0042】軟磁性非晶質相が全合金組織の二次元的観察視野において10面積%を越える場合には、軟磁性結晶相や硬磁性結晶相との間における磁気的交換相互作用の及ぶ距離が大きくなるので磁気的結合が弱められ、磁石特性を向上させる効果が得られない。軟磁性非晶質相の前記防錆効果を考慮すれば、その下限値は好ましくは1面積%である。

【0043】軟磁性非晶質相は、非晶質相が通常有する機械的強度、化学的耐性等の効果も十分期待できる。

【0044】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金における軟磁性結晶相は、 α Fe、bccFe及びこれらと上記Mとの固溶体を含んでおり、全結晶組織に対し少なくとも50面積%含んでいる。軟磁性結晶相は、残留磁束密度Brの向上に寄与している。50面積%未満の場合には、本発明の目的とする高い残留磁束密度Brを有する磁石合金を得ることができない。保磁力iHcを向上させる役割を担う硬磁性結晶相の比率を考慮すれば、その上限値は90面積%が好ましい。

【0045】軟磁性結晶相の結晶粒径は、10~100nmが好ましく、より好ましくは15~50nmの範囲である。

【0046】軟磁性結晶相には、 α Fe、bccFe及びこれらと上記Mとの固溶体以外にFe₃B、Fe₂B、これらとMとの固溶体、更に、Fe₂ZrなどのFeとMとの金属間化合物が状態図的にあるいは製造工程上不可避免的に含まれることがあるが、本発明の目的とする諸特性を有する磁石合金を得る上では特に問題とはならない。

【0047】これら不可避免的に含まれることがある軟磁性結晶相の結晶粒径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは15~35nmの範囲である。

【0048】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金における硬磁性結晶相は、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなり、全結晶組織に対し50面積%未満である。

【0049】この硬磁性結晶相は、保磁力Hcを発現させる効果を奏する。また、M元素が一部この硬磁性結晶相中に入り、異方性定数を向上させることがある。

【0050】50面積%を越える場合は、軟磁性結晶相が少なくなり、大きな残留磁束密度Brが得られない。好ましくは40面積%以下である。また、本発明の目的とする保磁力iHc値を考慮すれば、その下限値は10面積%が好ましい。

【0051】硬磁性結晶相には、Nd₂Fe₁₄B₁型化合物の他に状態図的に不可避に析出する微小の化合物相を含んでいてもよい。

【0052】硬磁性結晶相の結晶粒径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは10~50nmの範囲で

8

ある。

【0053】上記合金組成と上記合金組織を有する本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、残留磁束密度Brが10kG以上、好ましくは10.5kG以上であり、保磁力iHcが3.5kOe以上、好ましくは4.0kOe以上を有し、最大エネルギー積(BH)_{max}が13MGOe以上、好ましくは15MGOe以上を有する。その上限値は、残留磁束密度Brが13kG、保磁力iHcが8kOe、最大エネルギー積(BH)_{max}が25MGOeである。

【0054】また、防錆性は、例えば、JIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験法により、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間が少なくとも50時間以上、好ましくは55時間以上、より好ましくは60時間以上であって、従来のNd-Fe-B系合金に比べて後出実施例に示すように明確に優れている。

【0055】次に、前記の通りの本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法について述べる。

【0056】式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1 \leq y \leq 9$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ で表される組成割合となる様に、金属状元素原料や合金状原料を用いて合金を製造する。

【0057】金属状元素原料としては、市販のものを使用すればよく、その形態は、粉末、塊状、片状、板状等の各種形態のものがあり、そのいずれも使用することができる。

【0058】合金状原料としては、市販のものを使用すればよく、例えば、ボロン元素では、フェロボン、希土類元素では、フェロネオジヤミッシュメタルやジジムなどがある。その形態は、粉末、塊状、片状、板状等の各種形態のものがあり、そのいずれも使用することができる。

【0059】上記組成割合となる様に配合された上記金属状元素原料や合金状原料は、周知のアーク溶解法、高周波溶解法などにより合金を製造する。これら溶解は、真空中やアルゴンガス等の不活性雰囲気で行うのが好ましい。

【0060】得られた合金を加熱溶解して合金溶湯を得る。この時の加熱温度は、合金組成に応じて決めればよく、通常は、合金の融点より50℃以上高い温度で加熱することが好ましい。

【0061】合金溶湯は、周知の回転ロール急冷法、スプラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせた方法により急冷凝固させ、非晶質薄帯や非晶

(6)

9

質粗粒を含む非晶質合金組織を得る。

【0062】本発明においては、必要により、合金の加熱溶解と急冷凝固を同一装置内で連続して行ってもよい。

【0063】ここで、非晶質合金組織とは、X線回折によりブロードなピークを示し、透過型電子顕微鏡観察により確認される。急冷法や合金組成によっては、非晶質の合金組織が100%得られない場合もあり得るが、本発明の目的が達成できるために十分な量であればよい。

【0064】この非晶質合金組織は軟磁性を有しており、その磁氣的役割と共に、結晶化熱処理の過程において、結晶粒の粗大成長を抑制し微細な結晶相の形成を可能とするため合金全体の硬質磁性を向上させる重要な役割を担っている。

【0065】得られた急冷凝固物の結晶化のための加熱温度は、一般には、600～800℃の温度範囲である。600℃未満の場合は、Nd₂Fe₁₄B₁型の正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相が十分析出せず、3.5kOe以上の保磁力が得られない。850℃を越える場合は、αFe、bccFeおよびこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の粗大成長が顕著になり保磁力が発現しにくくなる。また、残存軟磁性非晶質相の比率が著しく低下し、防錆性が発揮されにくくなる。急冷凝固物の合金組成に応じて、良好な磁気特性を発現するための最適な熱処理温度を適宜選択設定すればよい。

【0066】加熱処理工程中における雰囲気は、得られる磁石合金の磁気特性を損なわない範囲であれば特に問題はないが、Arガスなどの不活性雰囲気もしくは10⁻¹Torr以下の真空中が好ましい。

【0067】加熱処理工程における加熱時間は、10秒未満では十分な軟磁性結晶相と硬磁性結晶相の析出がなされず、1時間をこえると軟質磁性相が粗大成長するため、いずれも3.5kOe以上の保磁力は得られない。

【0068】加熱処理により、非晶質相から結晶質相が生成される。この時、非晶質相を完全に結晶質相にすることなく、全合金組織に対し10面積%以下の非晶質相を残留させるように加熱することが肝要である。

【0069】非晶質を残すための条件としては、結晶相の析出と成長が全面的に至らないように、前記加熱処理の条件を設定する必要がある。また、添加元素Mの効果により、非晶質相の安定化および析出相の成長抑制を図ることもできるので、適切な合金組成の設定も重要である。加熱処理法の例としては、フラッシュアニーリング法や急速加熱急速冷却法があるが、合金組成によっては、通常の熱処理法で十分である。

【0070】この残留非晶質相の存在割合は好ましくは1～10面積%である。1面積%以下では前記の目的とする効果が得られず、防錆性能の向上も期待できず、10面積%以上では非晶質相と結晶質相の間あるいは結晶質相同志の間における磁氣的結合が弱められるからであ

10

る。

【0071】次に、前記の通りの本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の製造法について述べる。

【0072】ボンド磁石は、周知の方法により製造することができる。

【0073】即ち、希土類-鉄-ボロン系磁石合金をボールミル、スタンプミル等の市販の粉砕機を用いて粉体化し、得られた希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体を結合剤である樹脂と混合、混練し、該混練物を射出成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形等の周知の成形法で成形加工することにより得ることができる。

【0074】希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の平均粒径は、目的に応じた成形法により、種々変化させることができるが、一般的には、平均粒径が150μm以下が好ましい。平均粒径が10μm以下の微粉が多量に混在すると磁気特性の低下を招くので、その下限値は平均粒径が10μm程度である。但し、全粉末の15重量%以下であれば10nm以下の微粉の混在は差支えない。

【0075】ボンド磁石中の希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の混合割合は、一般に85～99重量%である。ボンド磁石中の希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の混合割合は、成形法により若干異なるが、一般に射出成形用においては、88～93重量%程度、押出成形用では85～92重量%程度、圧縮成形用では96～98.5重量%程度、カレンダー成形では85～90重量%程度である。

【0076】85重量%未満場合には、磁石粉体の割合が少なすぎて十分な磁気特性を有するボンド磁石とならない。但し、目的によっては、低い磁気特性における用途もあるので、85重量%以下を設定する場合もある。上記各成形法における磁石粉体の混合割合の上限は、それぞれの成形が可能な樹脂との混練物もしくは混合物の流動性や成形物の機械的強度の要求に基づいて決定されるものである。

【0077】ボンド磁石を製造するに際して、成形を容易にしたり、磁気特性を十分に引き出すために、必要により、樹脂の他に、可塑剤、滑剤、カップリング剤など周知の添加物を使用してもよい。

【0078】これらの添加物は、目的に応じて適切なものを選択すればよく、可塑剤としては、それぞれの使用樹脂に応じた市販品を使用することができ、使用樹脂に対して一般に0.01～5.0重量%程度が使用できる。

【0079】滑剤としては、ステアリン酸とその誘導体、無機滑剤、オイル系等あり、ボンド磁石全体に対して一般に0.01～1.0重量%程度が使用できる。

【0080】カップリング剤としては、使用樹脂とフィラーに応じた市販品が使用でき、使用樹脂に対して一般に0.01～3.0重量%程度が使用できる。

(7)

11

【0081】成形物は、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金を磁性体として用いた場合は、電磁石着磁やパルス着磁されることにより、ボンド磁石となる。

【0082】本発明に係るボンド磁石は、残留磁束密度 B_r が 6.0 kG 以上、好ましくは 7.5 kG 以上であり、保磁力 iH_c が 3.5 kOe 以上、好ましくは 4.0 kOe 以上を有し、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が 8 MGOe 以上、好ましくは 9 MGOe 以上を有する。

【0083】また、耐食性は、例えば、 80°C 、 90% 相対湿度の環境下で、発錆が 10 面積%を占めるまでの経過時間が少なくとも 96 時間以上、好ましくは 120 時間以上である。

【0084】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、式 $R_x \text{Fe}_{100-x-y-z-w} \text{Co}_y \text{M}_z \text{B}_w$ (但し、 R は、 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb 及び Ce から選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、 M は、 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Mn 、 Cu 、 Ga 、 Ag 及び Si から選ばれた元素の一種又は二種以上、 x 、 y 、 z 及び w は、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc\text{Fe}$ 及びこれらと上記 M との固溶体を含む軟磁性結晶相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し 10 面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも 50 面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相である希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、殊に、 10 kG 以上の高い残留磁束密度 B_r と、殊に、 3.5 kOe 以上の大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れているという事実である。

【0085】保磁力 iH_c が大きい希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られる理由について、本発明者は、後出比較例に示す通り、特定の前記 M 元素を含ませることなく Co 元素のみを含ませた場合、 Co 元素を含ませることなく特定の前記 M 元素のみを含ませた場合、 Co 元素と特定の前記元素を含ませているにもかかわらず、その総和が特定量の範囲外となった場合のいずれの場合にも、本発明の目的とする特性を有する希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られないことから、 Co 元素と特定の前記 M 元素との相乗効果により、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 型正方晶系結晶の結晶磁気異方性を高める効果や析出相の微細化効果が発揮されたものと考えている。

【0086】防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られる理由について、本発明者は、非晶質相が

12

主として磁気的な役割を担う軟磁性結晶相や硬磁性結晶相の周囲を取り囲んで存在し、しかも、適度の量が安定して存在していることによるものと考えている。

【0087】

【本発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0088】希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組織の相構造は、薄帯合金(厚み $20 \mu\text{m}$)を高分解能透過型電子顕微鏡 HR-TEM (日本電子株式会社製)とナノビーム電子線回折装置(日本電子株式会社製)及びエネルギー分散型 X 線分析装置 EDX (日本電子株式会社製)を用いて観察及び測定した。

【0089】合金組織の磁性構造は、上記ナノビーム電子線回折装置を用いた電子線回折により αFe 型結晶や Fe_3B 型結晶を同定することにより軟磁性であることを確認した。

【0090】同様にして、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 型結晶を同定することにより硬磁性であることを確認した。

【0091】面積%とは、透過型電子顕微鏡(TEM)などによる観察において、2次元的視野における存在割合を言う。

【0092】合金組成は、化学分析により測定した値で示した。

【0093】合金の磁気特性は、試料振動型磁力計 VSM (理研電子株式会社製)で測定した値で示した。

【0094】また、ボンド磁石の磁気特性は、予め、約 50 kOe のパルス着磁を施した後、 B-H カーブトレーサー(東英工業株式会社製)で測定した値で示した。

【0095】合金薄帯の防錆性能は、 JIS Z 2371 に基づいた塩水噴霧試験方法で行った。即ち、一定時間毎に取り出して、 50 倍の光学顕微鏡により発錆の有無、発錆点の増加・拡大の様子を観察し、発錆が 10 面積%を占めるまでの経過時間で示した。

【0096】ボンド磁石の耐食性は、 80°C 、 90% 相対湿度の環境下で、何時間で発錆するか、あるいは観察面において発錆点がどのように増加・拡大するかにより評価した。定量的には 50 倍の光学顕微鏡視野で、発錆が 10 面積%を占めるまでの経過時間で示した。

【0097】原子比で $\text{Nd}_7\text{Fe}_{83.5}\text{Co}_4\text{Nb}_1\text{Ga}_{0.5}\text{B}_4$ の組成となるように、金属ネオジウム片(純度 99.9%)(株式会社日本イットリウム製) 5.08 g 、金属鉄片(電解鉄、純度 99.9%)(株式会社昭和電工製) 23.02 g 、金属コバルト片(純度 99.9% 、住友金属鉱山株式会社製) 1.164 g 、金属ニオブウム片 0.458 g 、金属ガリウム片 0.172 g 及びクリスタルボロン片 0.214 g をそれぞれ秤量して、総重量を 30 gr とした。これらをアルゴンガス減圧雰囲気中でアーク溶解して合金ボタンを作製した。アーク溶解は、均質化を図るため、合金ボタンの表と裏をひっくり返して計 4 回行った。

(8)

13

【0098】この合金ボタンを小片にし、石英ノズル（管直径10mm、長さ20cm、ノズル径0.4mm）に5gr入れ、液体急冷装置にセットした。アルゴンガス減圧雰囲気下で高周波溶解して溶湯とした後、加圧アルゴンガスをノズルに吹き込みながら、周速度40m/秒で回転する銅ロール（直径20cm）に上記溶湯を噴出させて急冷凝固し、幅1~2mm、厚さ10~20μmの超急冷合金薄帯を作製した。

【0099】得られた合金薄帯は、X線回折の結果、全体的にブロードなピークを示していた。このX線回折結果と高分解能透過型電子顕微鏡観察結果とを併せて解釈すると、少なくとも大部分が非晶質相からなっていることが確認できた。また、この合金薄帯の構成元素比を化学分析により測定した結果、 $\text{Nd}_7\text{Fe}_{83.5}\text{Co}_4\text{Nb}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_4$ であり、大略仕込み組成比に等しいことが確認された。

【0100】この合金薄帯を $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ の真空中で石英管に封入し、750℃の温度で3分間加熱処理を行った。この加熱処理後の合金薄帯は、X線回折の結果、 αFe 型及び $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 型の2種類の結晶構造に基づく明瞭なピークと Fe_3B 型と思われる低いピークが検出された。そして、バックグラウンドはブロードでゆるやかなピークを有していたので、非晶質相も幾分か残存していることが推認された。

【0101】この加熱処理後の合金薄帯について、高分解能透過型電子顕微鏡とナノビーム電子線回折装置及びエネルギー分散型X線分析装置を用いて、その微細構造を観察した。その結果、合金組織は、 αFe を含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し65面積%程度（軟磁性結晶相のうち、不可避免的に析出する Fe_3B 型を含む軟磁性結晶相は、全結晶相に対し7面積%程度に相当する割合であった。）であって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ を含む硬磁性結晶相が全結晶相に対し28面積%程度であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とすると全結晶組織に対し91面積%であった。従って、残りの9面積%は、軟磁性非晶質相であった。

【0102】また、 αFe やbcc型Fe合金を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、20~45nmの範囲であって、 Fe_3B 型を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15~35nmの範囲であって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 型を含む硬磁性結晶相の結晶粒径は、15~40nmの範囲であり、加熱処理前の非晶質相から加熱処理により各相が分散析出し、結晶化していることが観察された。さらに、残存非晶質相には、NdとBの各元素が濃縮され、それぞれ11.3原子%、7.8原子%であることが分析結果から確認できた。

【0103】この加熱処理後の合金薄帯の室温磁気特性を試料振動型磁力計で測定した結果、保磁力*iHc*が4.7kOe、残留磁束密度*Br*が11.2kG、最大エネルギー積(BH)*max*が17.4MGOeであった。

14

【0104】また、上記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の防錆性能を調べるため、12時間毎に取り出して薄帯表面に占める赤錆の面積比率を光学顕微鏡で観察した。その結果、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間は72時間後であったので、本合金が耐食性にも優れていることが判明した。

【0105】得られた上記熱処理済合金薄帯を振動式ボールミルで粉碎した後、篩にかけ粒径150μm以下でかつ20μm以上の合金磁粉を得た。

【0106】この合金磁粉98gとエポキシ樹脂XW-2214（商品名、日本ペルノックス株式会社製）2gとを適量のメチルエチルケトンで溶かして合金磁粉をよく混合した後、メチルエチルケトンを乾燥気化させ圧縮成形用の混合物（合金磁粉98重量%、エポキシ樹脂2重量%に相当する。）とした。

【0107】この混合物3.3gを直径10mmの円柱状試料用プレス治具に入れ、約7ton/cm²の圧力でプレスして直径10mm、長さ約7mmの円柱状圧粉体を得た。

【0108】この圧粉体を150℃で1時間加熱処理してエポキシ樹脂を硬化させ、密度6.0g/cm³の圧縮成形ボンド磁石を得た。

【0109】この圧縮成形ボンド磁石にパルス着磁機で約50kOeの着磁を施した後、B-Hトレーサで室温の磁石特性を測定した結果、残留磁束密度*Br*が9.0kG、保磁力*iHc*が4.6kOe、最大エネルギー積(BH)*max*が10.2MGOeであった。

【0110】また、このボンド磁石について、前記の80℃、90%相対湿度下で耐食性試験を行い、時間の経過に伴う錆の発生状況を観察した。その結果、12時間毎の光学顕微鏡（50倍）の結果、72時間を経過して始めて最大0.1mm大の数点の発錆が視野の中で認められた。同一視野において、12時間毎に観察を続けた結果、168時間経過しても、発錆が視野内で10面積%を占めるに留まり、優れた耐食性を有するボンド磁石であることが判明した。

【0111】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0112】実施例1~18、比較例1~9

製造合金組成及び合金薄帯製造工程における熱処理温度を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして、熱処理済合金薄帯を得た。

【0113】実施例1~18で得られた熱処理済合金薄帯は、前記発明の実施の形態と同様にして合金組織の相構造を観察した。

【0114】その結果、 αFe を含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し60~75面積%（軟磁性結晶相のうち、不可避免的に析出する Fe_3B 型を含む軟磁性結晶相は、全結晶相に対し7面積%程度に相当する割合であった。）の範囲であって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ を含む硬磁性

(9)

15

結晶相が全結晶相に対し40面積%未満、25面積%以上の範囲であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とすると全結晶組織に対し90～95面積%の範囲であった。従って、軟磁性非晶質相は、5～10面積%の範囲であった。

【0115】また、 α Feやbcc型Fe合金を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15～50nmの範囲であって、Fe₃B型を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15～35nmの範囲であって、Nd₂-Fe₁₄B₁-型を含む硬磁性結晶相の結晶粒径は、15～50nmの範囲であり、熱処理前の非晶質相から熱処理により各相が析出し、結晶化していることが観察された。さらに、残存非晶質相には、希土類とBの各元素が濃縮され、それぞれ10～15原子%の範囲、7～9原子%の範囲であることが分析結果から確認できた。

*

16

*【0116】比較例1及び3はCo元素とM元素を含まない合金、比較例2及び4はM元素を含まない合金、比較例5及び6はCo元素を含ませることなく特定M元素のみを含ませた合金、比較例7はCo量とM量との和が5以下の合金、比較例8及び9はB元素を多量に含むFe₃B主体型の交換スプリング磁石合金である。

【0117】比較例1乃至4における合金組織や微細構造は、本発明と大略同様であり、比較例8及び9は、Fe₃B型軟磁性結晶相が60面積%以上を占め、しかも、残存非晶質相は実質的に存在しないことが確認できた。

【0118】この時の主要製造条件及び諸特性を表1に示す。

【0119】

【表1】

実施例 及び 比較例	製造合金組成	合金組織 製造工程 熱処理 温度 (℃)	熱処理後合金薄粉				防錆性能 発錆から100時間 までの経過時間 (時間)
			合金組成	飽和磁化 密度 (BT) (kGauss)	保磁力 (iHc) (kOe)	最大エネルギー積 (BH) _{max} (MGOe)	
実施例1	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ti ₁ B ₄	700	生成合金と同じ	10.5	4.2	15.9	60
" 2	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ V ₁ B ₄	700	"	10.8	4.7	16.1	60
" 3	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Cr ₂ B ₄	680	"	10.2	5.0	17.7	64
" 4	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Mn ₂ B ₄	680	"	11.4	4.2	17.8	72
" 5	Nd ₁ Fe ₈₁ Co ₂ Cu ₁ B ₄	680	"	10.1	4.1	14.9	72
" 6	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ga ₂ B ₄	700	"	11.6	4.2	16.0	60
" 7	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Zr ₁ B ₄	720	"	10.2	4.2	15.6	60
" 8	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Nb ₁ B ₄	720	"	11.9	4.8	18.8	60
" 9	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Mo ₂ B ₄	700	"	11.3	4.0	17.4	60
" 10	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Hf ₁ B ₄	740	"	10.0	4.3	15.0	72
" 11	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ta ₁ B ₄	740	"	10.6	4.4	16.2	60
" 12	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₂ W ₂ B ₄	720	"	11.4	4.5	17.5	60
" 13	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Si ₁ B ₄	700	"	10.7	4.6	17.0	60
" 14	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Nb ₁ V ₁ B ₄	760	"	10.4	5.1	17.7	60
" 15	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Nb ₁ Cu ₁ B ₄	780	"	10.7	4.7	16.6	60
" 16	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Cr ₂ Mn ₁ B ₄	720	"	10.5	4.9	17.1	72
" 17	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ti ₁ Ga ₁ B ₄	700	"	11.6	4.7	18.6	60
" 18	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ta ₁ Si ₁ B ₄	680	"	10.3	5.0	17.2	60
比較例1	Nd ₁ Fe ₈₂ B ₄	660	"	12.4	2.9	10.4	48
" 2	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ B ₄	680	"	12.1	3.2	11.9	48
" 3	Nd ₁ Fe ₈₂ B ₄	660	"	12.5	2.9	10.9	48
" 4	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ B ₄	660	"	12.0	3.3	12.4	48
" 5	Nd ₁ Fe ₈₂ Nb ₂ B ₄	800	"	9.7	2.9	11.0	48
" 6	Nd ₁ Fe ₈₂ Nb ₂ B ₄	780	"	10.3	2.8	11.3	36
" 7	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Nb ₁ B ₄	740	"	11.9	3.4	12.5	48
" 8	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Cr ₂ B ₄	660	"	8.6	7.3	12.1	36
" 9	Nd ₁ Dy ₁ Fe ₈₂ Co ₂ Ga ₁ B ₄	660	"	11.9	5.0	17.8	24

【0120】以上の結果から、比較例に比べて、本発明に係る合金は、磁気特性と防錆性能に優れていることが分かる。

【0121】実施例19～24、比較例10～13
磁石合金粉体の種類を種々変化させた以外は、前記発明

の実施の形態と同様にして、ボンド磁石を得た。

【0122】この時の主要製造条件及び諸特性を表2に示す。

【0123】

【表2】

(10)

17

18

実施例	使用合金の種類	ボンド磁石の特性			
		保磁力 i H c	残留 磁束密度 B r	最大エネルギー積 (BH) max	耐食性 発錆が10面 積%を占め るまでの経 過時間 (時間)
及び		(kOe)	(kGauss)	(kGoe)	
比較例					
実施例19	実施例3	4.8	7.9	9.7	180
" 20	" 4	4.0	8.8	10.3	144
" 21	" 6	4.1	8.9	9.3	120
" 22	" 8	4.5	9.2	11.1	132
" 23	" 14	4.9	8.3	10.4	132
" 24	" 17	4.5	9.0	10.8	120
比較例10	比較例1	2.7	9.6	6.2	108
" 11	" 2	3.0	9.7	7.0	120
" 12	" 8	7.0	6.9	7.2	84
" 13	" 9	4.8	9.3	10.1	48

【0124】本発明のボンド磁石は、比較例に比べて、磁気特性と耐食性に優れていることが分かる。

【0125】

【発明の効果】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、高い残留磁束密度B r と大きな保磁力i H c を有し、その結果、最大エネルギー積 (BH) max が大きく、且つ、防錆性に優れているので、高性能ボンド磁石用材料として好ましいものである。

【0126】そして、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、希土類の量が10原子%未満と少な

いものであるから、経済的、工業的に有利に得ることができる。

【0127】更に、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金を用いて得られるボンド磁石は、用いる希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金が上記諸特性を有することに起因して、高い残留磁束密度B r と大きな保磁力i H c を有し、その結果、最大エネルギー積 (BH) max が大きく、且つ、耐食性に優れているので高性能ボンド磁石として好ましいものである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第4区分
【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平10-53844
【公開日】平成10年2月24日(1998.2.24)
【年通号数】公開特許公報10-539
【出願番号】特願平8-226021
【国際特許分類第7版】

C22C 38/00 303
45/02

H01F 1/053

【F I】

C22C 38/00 303 D
45/02 A
H01F 1/04 H

【手続補正書】

【提出日】平成11年7月19日(1999.7.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$
(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5.2$ 、 $w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ 。)で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項2】 保磁力 iH_c が3.5kOe以上、残留磁束密度 B_r が10kG以上及び最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が13MGoe以上である請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項3】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$
(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選

ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5.2$ 、 $w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ 。)で表わされる組成からなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項4】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$
(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5.2$ 、 $w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ 。)で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法。

【請求項5】 請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【請求項6】 請求項3記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

(2)

3

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い残留磁束密度 B_r 、殊に、10 kG以上と、比較的大きな保磁力 iH_c 、殊に、3.5 kOe以上とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石に関するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】近時、磁石の高性能化と低価格化への要求はとどまるところがなく、そのため希土類としてNdを用いた希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金の開発がさかんである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このNd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金には、軟磁性相として上記の αFe や $bcc Fe$ を含む系と Fe_3B や Fe_2B を含む系とがある。前者は、一般に残留磁束密度 B_r が10~13 kGと高いが保磁力 iH_c は高々3.5 kOe未満と低いものであり、後者は、一般に保磁力 iH_c が3.5~7.7 kOeと比較的高いが、残留磁束密度 B_r が10 kG程度以下であるため、“MQP”と比べると残留磁束密度 B_r は高いが、 αFe 系に比べて低いものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】ところで、希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の主な用途である小型モーター等の分野においては、モーターの小型化と使用磁石の磁氣的安定性の観点から、残留磁束密度 B_r と保磁力 iH_c のバランスがとれた磁氣特性であること、即ち、残留磁束密度 B_r が10 kG以上、保磁力 iH_c が3.5 kOe以上の合金の開発が強く要求されている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

4

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】そこで、本発明は、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を経済的に得ることを技術的課題とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、 R は、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、 M は、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、 x 、 y 、 z 及び w は、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成からなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金である。また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、 R は、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、 M は、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、 x 、 y 、 z 及び w は、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することからなる前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】また、本発明は、前記各希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることからなるボンド磁石である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】 M は、Ti、V、Cr、Zr、Nb、M

(3)

5

o、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上の元素であり、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の結晶磁気異方性を高め、また、析出相の微細化効果により大きな保磁力を得ることができる。また、 α Fe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相を安定化して永久磁石の耐食性や熱安定性を改善をすることができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】M元素の量は0. $1 \leq z \leq 5$ であり、好ましくは0. $2 \leq z \leq 4$ 、より好ましくは0. $3 \leq z \leq 3.5$ である。1未満の場合には、保磁力の向上効果に乏しく、ひいては熱安定性に劣る。5を越える場合には、鉄系成分の減少によるBrの低下を招く。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】Bは、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相を構成するために必須の元素であり、その量は、 $2 \leq w \leq 7$ であり、好ましくは2.5以上、より好ましくは3以上である。2未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分となり、iHc ≥ 3.5 kOeとならない。7を越える場合には、Bが過剰となり残留磁束密度Brの低下を招く。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】軟磁性非晶質相は、8～20原子%の希土類と70～90原子%の鉄と25原子%以下のボロンと少量のMとからなる。この軟磁性非晶質相は、軟磁性を有しているとともに、結晶化のための加熱処理工程において、結晶粒の粗大成長を抑制し、微細な結晶相を形成させることができるので、合金全体の硬磁性を向上させることができる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】軟磁性結晶相には、 α Fe、bccFe及びこれらと上記Mとの固溶体以外に微量のFe₃B、F

6

e₂B、これらとMとの固溶体、更に、Fe₂ZrなどのFeとMとの金属間化合物が状態図的にあるいは製造工程上不可避免的に含まれることがあるが、本発明の目的とする諸特性を有する磁石合金を得る上では特に問題とはならない。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】ここで、非晶質合金組織とは、X線回折によりブロードなピークを示し、透過型電子顕微鏡観察により確認される。急冷法（急冷の方式や冷却速度などの作業条件）や合金組成によっては、非晶質の合金組織が100%得られなく、結晶相と非結晶相との混合状態となる場合もあり得るが、非結晶相は本発明の目的が達成できるために十分な量であればよい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】得られた急冷凝固物の結晶化のための加熱温度は、一般には、600～850℃の温度範囲である。600℃未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型の正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相が十分析出せず、3.5 kOe以上の保磁力が得られない。850℃を越える場合は、 α Fe、bccFeおよびこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の粗大成長が顕著になり保磁力が発現しにくくなる。また、残存軟磁性非晶質相の比率が著しく低下し、防錆性が発揮されにくくなる。急冷凝固物の合金組成に応じて、良好な磁気特性を発現するための最適な熱処理温度を適宜選択設定すればよい。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】実施例1～18、比較例1～9製造合金組成及び合金薄帯製造工程における周速度及び熱処理温度等を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして、熱処理済合金薄帯を得た。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】その結果、 α Feを含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し60～75面積%（軟磁性結晶相のうち、不可避免的に析出するFe₃B型を含む軟磁性結晶相は、

(4)

7

全結晶相に対して無視できる程少なかった。)の範囲であって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ を含む硬磁性結晶相が全結晶相に対し40面積%未満、25面積%以上の範囲であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とすると全結晶組織に対し90～95面積%の範囲であった。従って、軟磁性非晶質相は、5～10面積%の範囲であった。

【手続補18】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0125

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0125】

【発明の効果】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁

8

力 iH_c を有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れているので、高性能ボンド磁石用材料として好ましいものである。

【手続補19】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0127

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0127】更に、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金を用いて得られるボンド磁石は、用いる希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金が上記諸特性を有することに起因して、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c を有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、耐食性に優れているので高性能ボンド磁石として好ましいものである。